

환경시료 중 특정 폴리염화비페닐 화합물(PCB-11)의 검출

최성득 · 백송이* · 장윤석**

토론토대학교 물리·환경과학과 · *포항공과대학교 환경공학부

(2008년 6월 5일 접수, 2008년 9월 8일 채택)

Detection of Polychlorinated Biphenyl (PCB-11) in Environmental Samples

Sung-Deuk Choi · Song-Yee Baek* · Yoon-Seok Chang**

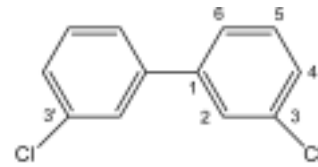
Department of Physical and Environmental Sciences, University of Toronto Scarborough

*School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH)

1. 서론

폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls: PCBs)은 두 개의 벤젠고리에 여러 개의 염소가 치환되어 209개 화합물(congener)로 구성된 대표적인 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants: POPs)이다. PCBs는 염소 개수에 따라 넓은 범위의 물리화학적 특성을 갖고 있으므로 다매체 환경에서 다양한 거동을 거친다.¹⁾ 저염화 PCBs는 휘발성이 비교적 크므로 대기 중에서는 대부분 기체상으로 존재하고, 대기-해수 기체교환에 의해 해수에도 많이 축적된다. 이에 비해 고염화 PCBs는 대부분 대기 중 입자상과 토양 및 퇴적물에 분포한다. 그러므로 PCBs의 다양한 환경거동을 평가하기 위해서는 대기를 포함한 다매체를 대상으로 한 모니터링 및 모델링이 필요하다.^{1,2)} PCBs는 1930년대부터 상업적으로 생산되어 다양한 용도로 사용되었으며, 1960년대 말부터 생태 위해성이 보고되면서 전 세계적으로 생산이 금지되었다. 그러나 PCBs는 여전히 다양한 제품, 폐기물 처리 과정, 토양휘발 등의 2차 오염원을 통해 지속적으로 환경 중으로 배출되고 있다.^{3,4)} PCBs는 인구가 밀집한 대도시와 공업지역을 중심으로 배출되고 있으며,⁵⁾ 청정지역을 포함한 지구상의 모든 지역에서 검출된다.^{6,7)}

환경 및 생체에 미량으로 존재하는 PCBs를 분석하기 위해서는 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)를 사용하는 것이 일반적이다. 기존 연구에서는 상업용 제품에 다량으로 함유되었으며 환경매체에서 비교적 고농도로 검출되는 ICES-PCBs (IUPAC number 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)와 dioxin-like PCBs (IUPAC number 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)를 주로 분석하였다. 그러나 최근에는 고분해능 질량분석기(HRMS)를 이용



- Chemical Name: 3,3'-dichlorobiphenyl
- Synonym: PCB-11
- CAS No: 2050-67-1
- Molecular formula: C₁₂H₈Cl₂
- Molecular weight: 223.0973

Fig. 1. Chemical structure and information on PCB-11.

하여 209개 화합물 전체를 분석하는 연구들이 증가함에 따라, 기존의 주요 분석대상 이외의 PCB 화합물에 대해서도 분석을 시행하고 있다. 특히, 최근에 PCB-11이 폐수와 담수에서 고농도로 검출되어 오염원 파악에 유용한 추적자로 사용될 수 있다는 연구결과들이 발표되었다.^{8~10)} PCB-11은 두 개의 염소 원자가 각 벤젠고리의 메타 자리(3,3')에 위치하며(Fig. 1), 휘발성과 용해도가 다른 PCB 화합물보다 비교적 크므로(평균 증기압: 0.07 Pa, 평균 용해도: 0.41 g/m³ at 25°C),¹¹⁾ 대기와 해양을 통해 장거리 이동하기 쉬운 화합물이다.¹²⁾

본 단보에서는 다양한 환경 및 생체시료에서 검출된 PCB-11에 대한 국내외 주요 연구결과를 살펴봄으로써, PCB-11에 관심을 가져야 하는 이유에 대해 설명하였다. 또한 본 연구진이 북극 다산기지, 남극 세종기지, 남태평양 연구기지에서 수행하고 있는 수동대기채취기(passive air sampler: PAS)를 이용한 PCB-11 모니터링 결과를 ‘사례연구’ 형식으로 간략하게 소개하고, 다양한 환경매체에 대한 추가 모니터링의 필요성에 대해 논의하였다.

2. 국내외 PCB-11 연구현황

지금까지 규명된 PCB-11 오염원으로는 페인트, 플라스틱

† Corresponding author

E-mail: yschang@postech.ac.kr

Tel: 054-279-2281

Fax: 054-279-8299

틱, 프린트 잉크, 인쇄용지 제조에 사용되는 색소(diarylide yellow pigment) 공정이 있다.⁸⁾ 뉴욕/뉴저지항 근처에는 이러한 색소를 제조하는 공장이 있으며, 이곳에서 배출된 폐수로 인해 근처 담수시료에서 PCB-11이 전체 PCBs의 5~20%까지 차지하는 것이 보고되었다.⁹⁾ 한편, 주변에 색소관련 오염원이 없는 텔라웨어 담수시료에서는 PCB-11이 PMF (positive matrix factorization)로 추정된 factor 2의 9.3%를 차지하였으므로,¹⁰⁾ 색소공정 이외의 1차 혹은 2차 배출원이 있을 가능성이 제시되었다. 이러한 수질 오염원 이외에도 최근 일본에서는 폐유와 자동차 폐기물의 연소 과정에서 다량의 PCB-11이 배출되는 것이 보고되었다.¹³⁾ 이 결과는 PCB-11이 소각공정에서 합성되거나 폐기물 중에 함유된 PCB-11이 단순히 2차적으로 배출된 것으로 해석할 수 있다.

한편, 국내에서는 PCB-11에 주목한 연구가 거의 없었으며 PCB-11 농도를 보고한 사례도 드물다. 지난 2000년에는 국내 모유를 분석한 결과, 저염화 PCBs (IUPAC number 11, 20, 47/48/75, 76)가 평균 1~9 mol %로 검출되었다.¹⁴⁾ 그러나 이들 화합물은 상업용 PCB 제품에는 거의 함유되지 않았으며, PCB-11은 Aroclor 1232에 0.08%만이 함유되어 있는 것으로 보고되었다.^{15~17)} 그러므로 환경 혹은 체내에서 고염화 화합물이 탈염소화(dechlorination)되어 비교적 고농도의 PCB-11이 검출되었을 가능성이 언급되었다.¹⁴⁾ 본 연구진은 1990년대 후반에 국내 도시쓰레기 소각장 9곳의 배출가스를 분석하였으며, 모든 소각장에서 PCB-11이 배출되는 것을 확인하였으나, PCB-11은 전체 PCB 배출량의 0.1%만을 차지하였다.¹⁸⁾ 최근에는 국내 소각장 근로자와 주변지역 주민의 혈액을 분석한 결과, 평균 0.39 ng/g (lipid)의 PCB-11을 검출하였다.¹⁹⁾ 이외에도 전주지역 대기 중 PCB-11 농도가 평균 56(범위: 15~244) pg/m³으로서 전체 농도의 8%를 차지하는 것이 보고되었으며,²⁰⁾ 국내(대전, 시화반월 공단, 전주, 진안) 및 일본(요코하마)의 대기시료에서도 PCB-11이 일염화-오염화 동족체(mono-penta homologues) 중에서 최대 60% 이상을 차지하는 것이 보고되었다.²¹⁾ 이러한 결과를 종합할 때, 다양한 생체시료와 환경시료에서 PCB-11이 공통적으로 검출될 가능성이 있다. 특히, 일부 시료에서 예상 밖으로 고농도 PCB-11이 검출된 사례와 대기 중 PCB-11의 비교적 짧은 반감기(8~17일)를 고려할 때,¹¹⁾ 국내에도 PCB-11의 주요 배출원이 존재할 가능성이 있다. 그러나 아직까지는 국내외에서 PCB-11 측정사례가 많지 않기 때문에 이에 대해 추가로 확인할 필요가 있다.

3. 사례연구

본 연구의 목적은 극지 및 남태평양 청정지역의 대기 중 POPs를 분석함으로써 지구 규모의 장거리 이동과 과학기지 자체의 오염을 확인하는데 있다. 이 연구는 2004년부터 매년 한국해양연구원 부설 극지연구소의 지원으로 수

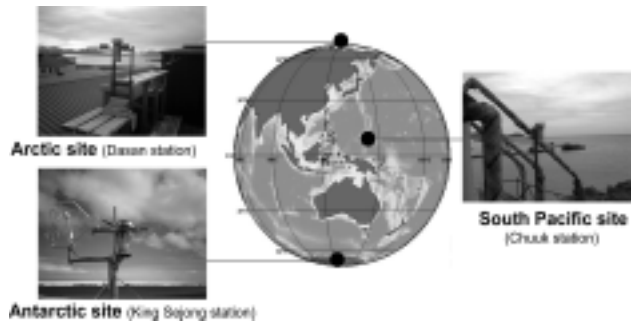


Fig. 2. Passive air sampling sites for monitoring of PCBs at the three Korean research stations (Dasan, South Pacific, and King Sejong).

행되고 있다. 분석대상 화학물질은 PCBs와 12종의 유기염소계 농약류(organochlorine pesticides: OCPs)이다. 본 장에서는 PCB-11 분석결과에 대해 소개하고자 한다.

3.1. 시료채취 및 분석

본 연구진은 한국해양연구원이 운영하는 북극 다산기지(2005년 8월), 남태평양 연구기지/축기지(2006년 2월), 남극 세종기지(2004년 12월)에 PAS를 각각 세 대씩 설치하였다(Fig. 2). 이들 연구기지에 대한 자세한 정보는 극지연구소²²⁾와 한남태평양해양연구센터²³⁾ 홈페이지에 수록되어 있다. PAS는 1년간 설치하였으며, 매년 시료(수착제)를 회수하여 기기분석을 수행하고 있다.

본 연구에서는 토론토대학교에서 개발한 XAD-resin PAS를 사용하였다.²⁴⁾ 이 PAS는 XAD 레진을 수착제로 사용하며, 보통 1년 정도의 시료채취를 통해 연간 농도(time averaged concentration) 산정에 사용된다. 공시료(field blank)를 포함한 시료는 매년 실험실로 운반되며, 용매추출/정제/기기분석 과정을 거쳐 개별 PCB 화합물의 양(ng)이 분석되며, 공기 채취율(0.52 m³/day)²⁴⁾과 시료채취 기간(365 day)을 이용하여 최종적으로 대기 중 농도(pg/m³)로 산정된다. 극지시료의 채취 및 기기분석법 등의 자세한 사항은 이전 연구논문에 제시되어 있으며,^{7,25)} PAS의 원리 및 응용에 대해서는 총설논문²⁶⁾을 참고할 수 있다.

3.2. PCB-11 농도수준

다산기지와 세종기지의 1차년도 시료 분석결과, PCB 총 농도(회수율이 낮은 일염화 PCBs를 제외한 206개 화합물의 합)의 평균은 각각 105, 78 pg/m³으로서 북극에서의 농도가 더 높은 결과를 얻었다.^{7,25)} 특이한 점으로는, 두 기지의 시료 모두에서 PCB-11이 다른 화합물에 비해 높은 수준으로 검출되었으며, 세종기지에서의 농도가 다산기지에서도보다 6.7배 높다는 것이다(다산기지: 9 pg/m³, 세종기지: 60 pg/m³). 대부분의 PCBs는 북반구 중위도에서 배출되었기 때문에⁵⁾ 이러한 결과는 전혀 예상하지 못했다. 지금까지 전 세계적으로도 적도 부근과 남반구 대기 중에서 PCB-11을 분석하여 PCB-11 농도가 다른 PCB 화합물 농

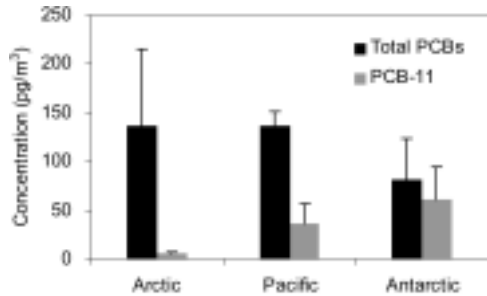


Fig. 3. Average concentrations of total PCBs and PCB-11 at the three Korean research stations. Error bars represent standard deviations.

도보다 높다는 보고는 없었다. 후속 연구로서 남북극 2차년도 시료와 남태평양 측기지 1차년도 시료를 분석한 결과(Fig. 3), 측기지 시료에서도 PCB-11이 고농도로 검출되었으며(37 pg/m^3), 남북극 시료에서도 PCB-11이 1차년도와 비슷한 수준으로 검출되었다(다산기지: 6 pg/m^3 , 세종기지: 61 pg/m^3). 따라서 세 지점에서 PCB-11 농도수준은 남극 > 적도 > 북극의 순서로 위도별 주요 PCB 배출 패턴과는 반대인 것을 확인하였다. 이 결과를 고려할 때, PCB-11은 적도 부근과 남반구 중위도에서 주로 배출되어 장거리 이동을 통해 전 지구적으로 분포할 가능성이 있다.

한편, 북극 다산기지에는 PAS 한 대를 건물 옥상에 설치했으며, 나머지 두 대는 건물로부터 70 m 이상 떨어진 곳에 설치했다. 옥상에서 채취한 시료는 기지 건물의 배출 영향을 직접적으로 받을 수 있으며, 실제로 상업용 제품에 많이 함유된 고염화 PCBs가 고농도로 검출되었다.²⁵⁾ 따라서 다른 지역(남극과 남태평양)의 시료에 비해 북극시료는 큰 편차의 PCB 총 농도를 보였다(Fig. 3). 이에 비해 PCB-11의 농도는 다산기지 내에서는 큰 차이를 보이지 않았으므로, 북극에서 검출된 PCB-11은 기지 내 배출보다는 대부분 장거리 이동의 영향을 받은 것으로 해석할 수 있다.

3.3. PCB-11의 지리적 분포와 배출원

극지를 포함한 청정지역 대기에서 PCB-11의 비율이 높은 이유는 대기와 해수를 통한 장거리 이동의 결과로 해석할 수 있다. 중위도에서 배출된 PCBs는 전 지구적으로 이동하면서 (1) 휘발성이 큰 저염화 화합물의 비율이 증가하는 전 지구 증류(global distillation/fractionation) 현상과 (2) 극지나 고산지대의 낮은 온도로 인해 지표 침적량이 증가하는 저온응축(cold condensation)의 영향을 받기 때문이다.²⁷⁾ 반면에 고염화 화합물은 배출원 주위의 토양 등에 대부분 축적되므로 장거리 이동이 수월하지 않다. 그러나 이러한 전 지구적 메커니즘만으로는 북극에서보다 남극에서 PCB-11의 농도가 높은 이유를 설명할 수 없으며, 위에서 언급한 선풍공정 및 소각공정과 같은 점 오염원으로도 전 지구적 PCB-11 분포를 설명하는데 한계가 있다.

지금까지의 결과를 종합할 때, 아직 알려지지 않은 PCB-11의 1차 배출원이 남반구를 중심으로 존재할 가능성이 있다. 연중 역궤적(backward trajectory) 분석에 의하면, 세종

기지에 도달하는 공기가 남미 대륙의 최남단을 통과하므로 세종기지의 대기는 남미의 1차 배출원 영향을 직접적으로 받을 수 있다.²⁵⁾ 이 외에도 대기 중 광화학반응에 의해 고염화 화합물이 PCB-11로 변환될 가능성이 있으며, 습지, 토양, 퇴적물 등의 환원성 환경에서 고염화 PCBs가 탈염소화된 후 기체교환에 의해 대기로 유입될 가능성이 있으므로,²⁸⁾ 이에 대한 추가연구가 필요하다. 한편, 북반구와 남반구 환경의 가장 큰 차이는 해양이 차지하는 비율이다. 북반구는 전체 면적의 60%를 해양이 차지하고 있으며 남반구의 경우에는 81%를 차지한다. 저염화 PCBs는 주로 대기에 체류하거나 해수에 축적되며, 총량을 고려하면 해수에 더 많은 양이 존재한다. 따라서 각 기후대별로 같은 양의 저염화 PCBs가 배출된다면, 남반구 해양에 더 많은 PCBs가 축적되고 지속적인 대기-해수 교환을 통해 남반구 대기 중 저염화 PCBs 농도가 비교적 높게 유지될 수 있다. 이 외에도 아직까지 구체적으로 밝혀지지 않은 자연현상과 배출원에 의해 PCB-11의 지리적 분포가 결정되는 것으로 보인다.

4. 요약 및 결론

PCB-11은 상업용으로 합성되지 않았고 다이옥신과 같은 독성을 보이지 않으므로 관심을 받지 못했으나, 염색공정에 의한 수질오염의 추적자로 사용될 수 있다는 것이 보고되면서 주목을 받고 있다. 본 연구진은 2000년대 초반부터 국내 모유와 혈액 및 소각장 배출가스를 분석하여 PCB-11을 검출하였으며, 최근에는 극지 및 남태평양 환경 대기 중에서 비교적 고농도의 PCB-11 ($6 \sim 61 \text{ pg/m}^3$)이 함유된 것을 확인하였다. PCB-11은 생태독성 측면에서는 큰 문제가 되고 있지 않지만, PCBs의 다매체 환경거동과 오염원 파악을 위한 추적자로 활용될 가능성이 있다. 따라서 다양한 환경시료에 함유된 PCB-11의 농도수준과 지리적 분포를 파악하고, 기존에 알려진 배출원 이외의 새로운 배출원을 확인함으로써, PCB-11의 전 지구적 이동 및 분포 과정을 규명할 수 있을 것이다.

사사

본 연구는 교육과학기술부 두뇌한국 21 사업과 한국해양연구원 부설 극지연구소의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Wania, F. and Su, Y., "Quantifying the global fractionation of polychlorinated biphenyls," *Ambio*, **33**(3), 161 ~ 168(2004).
2. 최성득, 장윤석, "국내 다매체 환경 중 폴리염화비페닐(PCB)의 장기경향 추정," *한국환경분석학회지*, **11**(2), 144 ~ 154(2008).
3. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C., "Towards a global historical emission inventory for

- selected PCB congeners - A mass balance approach: 1. Global production and consumption," *Sci. Total Environ.*, **290**(1-3), 181~198(2002).
4. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C., "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 2. Emissions," *Sci. Total Environ.*, **290**(1-3), 199~224(2002).
 5. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C., "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach. 3. An update," *Sci. Total Environ.*, **377**(2-3), 296~307(2007).
 6. 최성득, 장윤석, "잔류성 유기오염물질의 전 지구적 거동: 다매체 환경모델의 결과해석 및 개선방안," *바다-한국해양학회지*, **12**(1), 24~31(2007).
 7. 최성득, 백송이, 장윤석, 윤영준, 박병권, 홍성민, "남극 세종기지에서의 대기 중 PCB 장기 모니터링," *Ocean Polar Res.*, **29**(4), 297~302(2007).
 8. Litten, S., Fowler, B., and Luszniak, D., "Identification of a novel PCB source through analysis of 209 PCB congeners by US EPA modified method 1668," *Chemosphere*, **46**(9-10), 1457~1459(2002).
 9. Panero, M., Boehme, S., and Muñoz, G., Pollution prevention and management strategies for polychlorinated biphenyls in the New York/New Jersey Harbor, New York Academy of Science, New York(2005).
 10. Du, S., Belton, T. J., and Rodenburg, L. A., "Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the Tidal Delaware River," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(11), 4044~4051(2008).
 11. Mackay, D., Shiu, W.-Y., and Ma, K.-C., Handbook of physical-chemical properties and environmental fate. CRC Press, Boca Raton, FL(2000).
 12. Wania, F. and Mackay, D., "Tracking the distribution of persistent organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(9), 390A~397A(1996).
 13. Ishikawa, Y., Noma, Y., Yamamoto, T., Mori, Y., and Sakai, S., "PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment," *Chemosphere*, **67**(7), 1383~1393(2007).
 14. Yang, Y. H., Chang, Y. S., Kim, B. H., Shin, D. C., and Ikononou, M. G., "Congener-distribution patterns and risk assessment of polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in Korean human milk," *Chemosphere*, **47**(10), 1087~1095(2002).
 15. Frame, G. M., "A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns: 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions," *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**(6), 714~722(1997).
 16. Frame, G. M., Wagner, R. E., Carnahan, J. C., Brown Jr, J. F., May, R. J., Smullen, L. A., and Bedard, D. L., "Comprehensive, quantitative, congener-specific analyses of eight aroclors and complete PCB congener assignments on DB-1 capillary GC columns," *Chemosphere*, **33**(4), 603~623(1996).
 17. Wyrzykowska, B., Bochentin, I., Hanari, N., Orlikowska, A., Falandysz, J., Yuichi, H., and Yamashita, N., "Source determination of highly chlorinated biphenyl isomers in pine needles - Comparison to several PCB preparations," *Environ. Pollut.*, **143**(1), 46~59(2006).
 18. Ikononou, M. G., Sather, P., Oh, J. E., Choi, W. Y., and Chang, Y. S., "PCB levels and congener patterns from Korean municipal waste incinerator stack emissions," *Chemosphere*, **49**(2), 205~216(2002).
 19. Park, H., Lee, S. J., Kang, J. H., and Chang, Y. S., "Congener-specific approach to human PCB concentrations by serum analysis," *Chemosphere*, **68**(9), 1699~1706(2007).
 20. 김경수, 송병주, 김종국, "대기 시료 중 PCBs 전 이성체 분석에 관한 연구," *분석과학*, **16**(4), 309~319(2003).
 21. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경대기 중 폴리염화비페닐(PCB)의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **27**(2), 170~176(2005).
 22. 한국해양연구원 부설 극지연구소, <http://www.kopri.re.kr>, July(2008).
 23. 한국해양연구원 부설 한남태평양해양연구센터, <http://www.ksorc.org>, July(2008).
 24. Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., and Muir, D. C. G., "Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(7), 1352~1359(2003).
 25. Choi, S.-D., Baek, S.-Y., Chang, Y.-S., Wania, F., Ikononou, M. G., Yoon, Y.-J., Park, B.-K., and Hong, S., "Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(19), 7125~7131(2008).